

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
3. November 2005 (03.11.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/102928 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C01B 33/107**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/051081

(22) Internationales Anmeldedatum:  
10. März 2005 (10.03.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2004 019 760.1 23. April 2004 (23.04.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **DEGUSSA AG** [DE/DE]; Bennigsenplatz 1, 40474  
Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BOHMHAMMEL,**  
**Klaus** [DE/DE]; Bergstiftsgasse 2, 09599 Freiberg (DE).  
**KÖTHER, Sven** [DE/DE]; Nonnengasse 10, 09599  
Freiberg (DE). **ROEWER, Gerhard** [DE/DE]; Jo-  
hann-Sebastian-Bach-Strasse 1, 09599 Freiberg (DE).  
**RÖVER, Ingo** [DE/DE]; Peter-Schmohl-Strasse 7, 09599  
Freiberg (DE). **MONKIEWICZ, Jaroslaw** [PL/DE];  
Burstelstrasse 2 a, 79618 Rheinfelden (DE). **HÖNE,**  
**Hans-Jürgen** [DE/DE]; Weihergasse 16, 61231 Bad  
Nauheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **DEGUSSA AG**; Intellectual  
Property Management, PATENTE + MARKEN, BAU  
1042 - PB 15, 45764 Marl (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,  
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,  
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,  
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF  $\text{HSiCl}_3$  BY CATALYTIC HYDRODEHALOGENATION OF  $\text{SiCl}_4$

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON  $\text{HSiCl}_3$  DURCH KATALYTISCHE HYDRODEHALOGENIE-  
RUNG VON  $\text{SiCl}_4$

(57) Abstract: The invention relates to a method for the catalytic hydrodehalogenation of  $\text{SiCl}_4$  in order to form  $\text{HSiCl}_3$ , wherein  
the educt mixture containing gaseous  $\text{H}_2/\text{SiCl}_4$  is brought into direct contact with at least one heating element of a resistance heating  
element. The heating element is made of metal or a metal alloy and is heated in order to carry out the conversion.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur katalytischen Hydrodehalogenierung von  $\text{SiCl}_4$  zu  $\text{HSiCl}_3$ , indem  
man das gasförmige  $\text{H}_2/\text{SiCl}_4$ -haltige Eduktgemisch mit mindestens einem Heizelement einer Widerstandsheizung in direkten Kon-  
takt bringt, wobei das Heizelement aus einem Metall oder einer Metalllegierung besteht, und man zur Durchführung der Umsetzung  
das Heizelement erhitzt.



**WO 2005/102928 A1**

**Verfahren zur Herstellung von  $\text{HSiCl}_3$  durch katalytische Hydrodehalogenierung von  $\text{SiCl}_4$**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur katalytischen Hydrodehalogenierung von  
5 Siliciumtetrachlorid ( $\text{SiCl}_4$ ) zu Trichlorsilan ( $\text{HSiCl}_3$ ) in Gegenwart von Wasserstoff.

Bei vielen technischen Prozessen in der Siliciumchemie entstehen  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{SiHCl}_3$   
gemeinsam. Es ist deswegen notwendig, diese beiden Produkte ineinander zu  
überführen und damit der jeweiligen Nachfrage nach einem der Produkte gerecht zu  
10 werden.

Darüber hinaus ist hochreines  $\text{HSiCl}_3$  ein wichtiger Einsatzstoff bei der Herstellung von  
Solarsilicium.

15 Aus EP 0 658 359 A2 ist ein Verfahren zur katalytischen Hydrodehalogenierung von  
 $\text{SiCl}_4$  zu  $\text{HSiCl}_3$  in Gegenwart von Wasserstoff bekannt, bei dem als trägerfreier  
Katalysator feindisperse Übergangsmetalle oder Übergangsmetallverbindungen aus der  
Reihe Nickel, Kupfer, Eisen, Kobalt, Molybdän, Palladium, Platin, Rhenium, Cer und  
Lanthan eingesetzt werden, wobei diese in der Lage sind, mit elementarem Silicium  
20 oder Siliciumverbindungen Silicide zu bilden. Problematisch ist dabei, bedingt durch die  
starke Endothermie der Reaktion, die indirekte Zuführung der Reaktionswärme sowie  
die Sinterung der Katalysatorpartikel, verbunden mit dem Verlust der Aktivität und die  
schlechte Regulierbarkeit des Umsatzgrades. Darüber hinaus erfordert die Abtrennung  
des gebrauchten feindispersen Katalysators aus dem Produktgemisch einen  
25 erheblichen Aufwand.

Hierzu ist aus I. Röver et al., „The catalytic hydrogenation of chlorsilanes – the crucial  
print of production of electronic – grade silicon“, Silicon for the Chemical Industry VI,  
Loen, Norway, 17.06. bis 21.06.2002; Eds.: M. A. Øye et al., Trondheim, Norway, 2002,

Seite 209 ff., zu entnehmen, dass nicht alle Übergangsmetalle in der Lage sind, Silicide zu bilden, da die Silicidbildung bei diesen Elementen zumindest partiell kinetisch gehemmt ist.

- 5 Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von  $\text{HSiCl}_3$  aus  $\text{SiCl}_4$  bereitzustellen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß entsprechend den Angaben der Patentansprüche gelöst.

10

So wurde überraschend gefunden, dass man in einfacher, wirtschaftlicher und wirkungsvoller Weise durch katalytische Hydrodehalogenierung von  $\text{SiCl}_4$  in Gegenwart von Wasserstoff  $\text{HSiCl}_3$  erzeugen kann, wenn man ein gasförmiges  $\text{H}_2/\text{SiCl}_4$ -haltiges Eduktgemisch mit mindestens einem heißen Heizelement einer Widerstandsheizung in  
15 direkten Kontakt bringt, wobei das Heizelement aus einem dafür geeigneten Metall oder einer Metalllegierung besteht.

Besonders überraschend ist der Umstand, dass auch Heizelemente aus Wolfram, Niob, Tantal oder entsprechenden Legierungen unter den vorliegenden Reaktions-  
20 bedingungen eine katalytische Wirkung zeigen, obwohl man aufgrund der kinetischen Hemmung der Silicidbildung dies nicht erwarten würde.

Darüber hinaus besitzen solche Heizelemente eine hohe Standfestigkeit, und auf die Abtrennung von fein verteiltem Katalysatorstaub kann vorteilhaft verzichtet werden.

25

Weiterhin ist vorteilhaft, dass die für die vorliegende Umsetzung erforderliche Energie direkt über die Widerstandsheizung eingetragen werden kann und man so Energieverluste durch indirekte Beheizung eines Reaktors vorteilhaft vermeiden kann.

So kann man erfindungsgemäß beim Überleiten eines  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2$ -Gemischs über die beheizten Elemente einer Widerstandsheizung vorteilhaft einen Umsatz zu  $\text{HSiCl}_3$  in der Nähe des thermodynamischen Umsatzes erhalten. Auch ist es beim vorliegenden Verfahren möglich, durch Variation der an den Heizelementen der Widerstandsheizung angelegten elektrischen Leistung schnell und flexibel die jeweils gewünschte Produktzusammensetzung erhalten zu können. Der Energieaufwand ist gegenüber herkömmlichen indirekten Beheizungen bedeutend geringer, da nicht der gesamte Gasstrom, sondern vorteilhaft nur das Gas in der Nähe des auch katalytisch wirksamen Heizelements auf Reaktionstemperatur gebracht wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur katalytischen Hydrodehalogenierung von  $\text{SiCl}_4$  zu  $\text{HSiCl}_3$ , indem man ein gasförmiges, Wasserstoff und Siliciumtetrachlorid enthaltendes Eduktgemisch mit mindestens einem Heizelement einer Widerstandsheizung in direkten Kontakt bringt, wobei das Heizelement aus einem Metall oder einer Metalllegierung besteht, und man zur Durchführung der Umsetzung das Heizelement erhitzt.

Insbesondere verwendet man beim erfindungsgemäßen Verfahren mindestens ein Heizelement, das aus einem Metall der Reihe Niob, Tantal sowie Wolfram oder aus einer Metalllegierung, die Niob, Tantal und/oder Wolfram enthält, besteht, wobei deren Silicidbildung unter Reaktionsbedingungen im Wesentlichen gehemmt ist.

So setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt mindestens ein Heizelement ein, das die Form eines Drahtes, einer Spirale, eines Stabes, einer Röhre, wie Röhren mit und ohne Stegen, mit Kreuzen oder Einsetzen oder deren Wände mit Löchern versehen sind, einer Platte, beispielsweise glatte oder gewellte Platten, Lochplatten oder Platten mit Falzen, mit Sicken oder Aufbauten oder Plattenpakete,

eines Netzes, beispielsweise glatte oder gewellte Netze, oder eines Wabenkörpers, beispielsweise mit rundem, quadratischem, dreieckigem, sechs- oder achteckigem Zellquerschnitt, aufweist.

5 Dabei bevorzugt man Heizelemente, deren Drahtdurchmesser, Wandstärke oder Platten- bzw. Schichtdicke 0,1 mm bis 10 mm, vorzugsweise 0,3 bis 8 mm, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 mm, beträgt.

10 Solche Heizelemente einer an sich bekannten Widerstandheizung setzt man bei erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt in einem Durchflussreaktor ein, der seinerseits mit einem gasförmigen  $\text{H}_2/\text{SiCl}_4$ -Gemisch beaufschlagt werden kann. Die beschriebenen Heizelemente sind in der Regel käuflich zu erwerben und werden vorteilhaft mit wassergekühlten elektrischen Stromanschlüssen in an sich bekannter Weise versehen. Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der vorliegenden Widerstandsheizung elektrisch Leistung angelegt, wodurch die  
15 Heizelemente erhitzt werden und die Hydrodehalogenierung von  $\text{SiCl}_4$  zu  $\text{HSiCl}_3$  erfindungsgemäß stattfindet. Die elektrische Leistung wird dabei in der Regel langsam erhöht, beispielsweise in einem Zeitraum von etwa 30 Minuten, bis die gewünschte Reaktionstemperatur erreicht ist. Zur Kontrolle und Steuerung werden Temperaturmessungen bevorzugt an den Heizelementen, an der Reaktorwand und im  
20 Edukt- bzw. Produktstrom ausgeführt.

So betreibt man beim erfindungsgemäßen Verfahren die Heizelemente der Widerstandsheizung bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 300 bis 1 250° C, insbesondere bei 700 bis 950 °C.

25

Die erfindungsgemäße Umsetzung führt man somit geeigneterweise bei einer Temperatur im Bereich von 600 bis 950 °C, insbesondere bei 700 bis 900 °C, und einem Druck von 0,1 bis 100 bar abs., bevorzugt bei 1 bis 10 bar abs., insbesondere

bei 1,5 bis 2,5 bar abs., durch.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren betreibt man die Umsetzung bevorzugt bei einer Raumgeschwindigkeit (SV = Volumenstrom/mit Heizelementen bestücktes  
5 Reaktorvolumen) von 2 000 bis 750 000 h<sup>-1</sup>, bevorzugt von 5 000 bis 500 000 h<sup>-1</sup>, und/oder einer Volumenstrom bezogenen Katalysatoroberfläche (AV = Volumenstrom/-Katalysatoroberfläche) von 10 bis 0,01 m/s, besonders bevorzugt bei 1 bis 0,05 m/s. Ferner bevorzugt man dabei, dass das Gasgemisch aus Wasserstoff und Siliciumtetrachlorid mit einer Lineargeschwindigkeit (LV = Volumenstrom/Reaktor-  
10 querschnittsfläche) von 0,01 bis 10 m/s, vorzugsweise 0,01 bis 8 m/s, besonders bevorzugt mit 0,02 bis 5 m/s, über die Heizelemente der Widerstandsheizung geleitet wird. Die den vorangehenden und nachfolgenden reaktionskinetischen Parametern zugrundeliegenden Volumenströme sind jeweils auf Normbedingungen bezogen. Geeigneterweise stellt man die Verfahrensparameter so ein, dass sich eine laminare  
15 Strömung einstellt.

So setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren ein gasförmiges SiCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>-Gemisch ein, das vorzugsweise ein Molverhältnis SiCl<sub>4</sub> : H<sub>2</sub> von 1 : 0,9 bis 1 : 20, besonders bevorzugt von 1 : 1 bis 1 : 10, ganz besonders bevorzugt von 1 : 1,5 bis 1 : 8,  
20 insbesondere von 1 : 2 bis 1 : 4, aufweist.

In der Regel geht man dabei so vor, dass SiCl<sub>4</sub> – sofern erforderlich - in die Gasphase überführt wird und man Wasserstoffgas definiert zudosiert. Dabei sind insbesondere Spuren an Wasser sowie Sauerstoff auszuschließen. Geeigneterweise setzt man SiCl<sub>4</sub>  
25 und Wasserstoff von reiner bis hochreiner Qualität ein.

Den gewünschten Umsetzungsgrad [ $u = 100 \% \cdot c(\text{HSiCl}_3)/c_0(\text{SiCl}_4)$ ] kann man beim erfindungsgemäßen Verfahren durch Vorgabe der elektrischen Leistung der

Widerstandsheizung vorteilhaft regeln bzw. einstellen, auch ohne dass eine Unterbrechung des Verfahrens erforderlich wird.

Ferner führt man die erfindungsgemäße Umsetzung geeigneterweise in einem Durchflussreaktor durch, dessen Wände oder Wandinnenseiten aus Niob, aus Wolfram, aus Tantal, aus einer Niob-, Wolfram- und/oder Tantal-haltigen Legierung, aus einem temperaturbeständigen Glas, insbesondere aus Quarzglas, aus einer temperaturbeständigen Glasur oder einer temperaturbeständigen Keramik bzw. Sonderkeramik bestehen.

Das beim erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Produktgemisch bzw. der Produktgasstrom kann vor einer Weiter- bzw. Aufarbeitung vorteilhaft über mindestens einen am Anfang des Prozesses, d. h. vor Reaktor befindlichen Wärmetauscher geführt werden, um  $\text{SiCl}_4$  zu verdampfen und/oder das  $\text{H}_2/\text{SiCl}_4$ -haltige Eduktgemisch energiesparend vorzuheizen. So kann man den Eduktgasstrom und den Produktgasstrom vorteilhaft im Gegenstrom führen, um das Eduktgas bereits vorzuwärmen und somit besonders energieeffizient arbeiten zu können.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren kann man das so erhaltene Umsetzungsprodukt, d. h. Produktgemisch aufarbeiten oder weiterverarbeiten, wobei man bevorzugt (i) das Produktgemisch fraktioniert bzw. zumindest partiell in an sich bekannter Weise kondensiert, flüssiges, vorteilhaft hochreines  $\text{HSiCl}_3$  gewinnt und gegebenenfalls anfallenden Wasserstoff sowie Siliciumtetrachlorid in den Eduktstrom des vorliegenden Prozesses zurückführt oder (ii) den Produktstrom als Edukt einer direkten Weiterverwertung zuführt, beispielsweise in einer Veresterung mit einem Alkohol zu Alkoxysilanen, in einem Hydrosilylierungsverfahren von Olefinen zu Organochlorsilanen, bei der Herstellung von Monosilan bzw. Solarsilicium oder bei der Herstellung pyrogener Kieselsäure.

Im Allgemeinen führt man das erfindungsgemäße Verfahren derart aus, dass man ein definiertes Gasgemisch aus Wasserstoff und Siliciumtetrachlorid herstellt. Ein gegenüber Siliciumtetrachlorid bzw. HCl und höheren Temperaturen beständiger

5 Reaktor, in dessen Reaktionsbereich metallische Heizelemente einer Widerstandsheizung integriert sind, wird üblicherweise zunächst ausgeheizt und mit trockenem Inertgas, beispielsweise Argon, oder mit Wasserstoff gespült. Durch Anlegen elektrischer Leistung kann die Widerstandsheizung vorgefahren, auf Reaktionstemperatur eingestellt und mit dem Eduktgasgemisch aus  $H_2$  und  $SiCl_4$

10 beaufschlagt werden. Auf der Abströmseite des Reaktors erhält man ein Produktgemisch, das vorteilhaft  $HSiCl_3$  bis hin zur thermodynamischen Gleichgewichtskonzentration enthält.

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne

15 den Gegenstand der vorliegenden Erfindung zu beschränken.

### **Beispiele:**

#### **Beispiel 1**

20 In einem Quarzglasreaktor eines Durchmessers von 15 mm und einer Länge von 250 mm wird ein W-Draht eines Durchmessers von 0,4 mm und von 400 mm Länge in Form einer Spirale als direkte Widerstandsheizung eingesetzt. Dieser Draht wird durch Anlegen einer Spannung von 10 bis 11 V auf Reaktionstemperatur von 800 °C erhitzt.

25 Die Temperatur des Drahtes wird mittels eines gemantelten Thermoelements gemessen. Durch den Reaktor strömt ein  $H_2/SiCl_4$ -Gemisch mit einem Durchsatz von 7 l/h. Der Umsatz der Reaktion wird gaschromatographisch verfolgt. Tabelle 1 gibt den Umsatz von  $SiCl_4$  zu  $HSiCl_3$  bei verschiedenen  $H_2/SiCl_4$ -Verhältnissen wieder.



**Tabelle 1**

$n(\text{H}_2)/n(\text{SiCl}_4)$	Umsatzgrad zu $\text{HSiCl}_3$ (%)
4	15,3
5,5	18,3
6	19,0

**Beispiel 2**

5

Verwendet wird die im Beispiel 1 erklärte Apparatur. Es werden die Umsetzungsgrade in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit bei 800 °C und einem konstanten  $n(\text{H}_2)/n(\text{SiCl}_4)$ -Verhältnis von 6 : 1 ermittelt, vgl. Tabelle 2.

10

**Tabelle 2**

Volumenstrom i. N. (l/h)	Umsatzgrad zu $\text{HSiCl}_3$ (%)
7	19,0
10,5	17,6
14	16,7

**Beispiel 3**

15

In einem Quarzglasreaktor eines Durchmessers von 15 mm und einer Länge von 250 mm wird ein W-Draht mit einer Oberfläche von 5,6 cm<sup>2</sup> in Form einer Spirale eingesetzt. Dieser Draht wird durch Anlegen einer Spannung auf Reaktionstemperatur von 900 °C erhitzt. Durch den Reaktor strömt ein  $\text{H}_2/\text{SiCl}_4$ -Gemisch mit einem

Durchsatz von 7 l/h. Der Umsatz der Reaktion wird gaschromatographisch verfolgt. Tabelle 3 gibt den Umsatz von  $\text{SiCl}_4$  zu  $\text{HSiCl}_3$  bei verschiedenen  $\text{H}_2/\text{SiCl}_4$ -Verhältnissen wieder.

5 **Tabelle 3**

$n(\text{H}_2)/n(\text{SiCl}_4)$	Umsatzgrad zu $\text{HSiCl}_3$ (%)
4	20,9
6	21,1

**Beispiel 4**

Verwendet wird die im Beispiel 3 erklärte Apparatur. Es wird bei einem konstanten Molverhältnis  $\text{H}_2/\text{SiCl}_4$  von 6 und einem Durchsatz von 7 l/h gearbeitet. Die angelegte elektrische Leistung wird von 65 W auf 80 W erhöht. Innerhalb weniger Minuten hat sich der Umsetzungsgrad von 21,1 Mol-% auf 23,4 Mol-% erhöht.

10

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur katalytischen Hydrodehalogenierung von  $\text{SiCl}_4$  zu  $\text{HSiCl}_3$ ,  
indem man ein gasförmiges  $\text{H}_2/\text{SiCl}_4$ -haltiges Eduktgemisch mit mindestens einem  
5 Heizelement einer Widerstandsheizung in direkten Kontakt bringt, wobei das  
Heizelement aus einem Metall oder einer Metalllegierung besteht, und man zur  
Durchführung der Umsetzung das Heizelement erhitzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1,  
10 dadurch gekennzeichnet,  
dass man mindestens ein Heizelement verwendet, das aus einem Metall der  
Reihe Niob, Tantal sowie Wolfram oder aus einer Metalllegierung, die Niob,  
Tantal und/oder Wolfram enthält, besteht.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,  
15 dadurch gekennzeichnet,  
dass man mindestens ein Heizelement einsetzt, das die Form eines Drahtes, einer  
Spirale, eines Stabes, einer Röhre, einer Platte, eines Netzes oder eines  
Wabenkörpers besitzt.
- 20 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man ein Heizelement einsetzt, dessen Drahtdurchmesser, Wandstärke oder  
Platten- bzw. Schichtdicke 0,1 mm bis 10 mm beträgt.
- 25 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man die Heizelemente der Widerstandsheizung bei einer Temperatur im

Bereich von 300 bis 1250° C betreibt.

- 5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man die Umsetzung bei einer Temperatur im Bereich von 600 bis 950° C und  
einem Druck von 0,1 bis 100 bar abs. durchführt.
- 10 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man die Umsetzung bei einer Raumgeschwindigkeit von 2 000 bis  
750 000 h<sup>-1</sup> betreibt und man das Gasgemisch aus Wasserstoff und  
Siliciumtetrachlorid mit einer Lineargeschwindigkeit von 0,01 bis 10 m/s über die  
Heizelemente der Widerstandsheizung leitet.
- 15 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man ein SiCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>-Gemisch mit einem Molverhältnis von 1 : 0,9 bis 1 : 20  
einsetzt.
- 20 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man den Umsetzungsgrad durch Vorgabe der elektrischen Leistung der  
Widerstandsheizung einstellt.
- 25 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man die Umsetzung in einem Durchflussreaktor durchführt, dessen Wände  
oder Wandinnenseiten aus Niob, aus Wolfram, aus Tantal, aus einer Niob-,  
Wolfram- und/oder Tantal-haltigen Legierung, aus einem temperaturbeständigen

Glas, aus Quarzglas, aus einer temperaturbeständigen Glasur oder einer temperaturbeständigen Keramik bestehen.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10,  
dadurch gekennzeichnet,

5 dass man das Produktgemisch über mindestens einen am Anfang des Prozesses befindlichen Wärmetauscher führt, um  $\text{SiCl}_4$  zu verdampfen und/oder das  $\text{H}_2/\text{SiCl}_4$ -haltige Eduktgemisch vorzuwärmen.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11,

10 dadurch gekennzeichnet,  
dass man (i) das Produktgemisch zumindest partiell kondensiert, flüssiges  $\text{HSiCl}_3$  gewinnt und gegebenenfalls anfallenden Wasserstoff sowie Siliciumtetrachlorid in den Eduktstrom des Prozesses zurückführt oder (ii) den Produktstrom als Edukt einer Weiterverwertung zuführt.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/051081

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C01B33/107

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C01B A62D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GRIESSHAMMER R ET AL: "Manufacture of trichlorosilane by reduction of tetrachlorosilane in fluidized bed" CAPLUS, 23 September 1996 (1996-09-23), XP002255710 abstract	1-12
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 214 (C-131), 27 October 1982 (1982-10-27) & JP 57 118017 A (KOUJIYUNDO SILICONE KK), 22 July 1982 (1982-07-22) abstract	1-12
	----- -/-- -----	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 July 2005

Date of mailing of the international search report

27/07/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Werner, H

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/051081

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 315 (C-619), 18 July 1989 (1989-07-18) &amp; JP 01 100011 A (NKK CORP; others: 01), 18 April 1989 (1989-04-18) abstract</p> <p>-----</p>	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/051081

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 57118017	A	22-07-1982	NONE	
JP 01100011	A	18-04-1989	NONE	



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/051081

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C01B33/107

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C01B A62D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GRIESSHAMMER R ET AL: "Manufacture of trichlorosilane by reduction of tetrachlorosilane in fluidized bed" CAPLUS, 23. September 1996 (1996-09-23), XP002255710 Zusammenfassung	1-12
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 006, Nr. 214 (C-131), 27. Oktober 1982 (1982-10-27) & JP 57 118017 A (KOUJIYUNDO SILICONE KK), 22. Juli 1982 (1982-07-22) Zusammenfassung	1-12
	----- -/-- -----	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

<sup>o</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Juli 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/07/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Werner, H

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 013, Nr. 315 (C-619), 18. Juli 1989 (1989-07-18) &amp; JP 01 100011 A (NKK CORP; others: 01), 18. April 1989 (1989-04-18) Zusammenfassung</p> <p>-----</p>	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/051081

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 57118017	A	22-07-1982	KEINE	
JP 01100011	A	18-04-1989	KEINE	